



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 43 759 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 197 43 759.1
㉔ Anmeldetag: 2. 10. 97
㉕ Offenlegungstag: 8. 4. 99

㉖ Int. Cl.⁶:
C 07 C 313/04
C 07 B 31/00
D 06 L 3/10
D 06 P 1/22
D 06 P 5/15
C 08 F 2/22
// C07C 309/08,
309/17

DE 197 43 759 A 1

㉚ Anmelder:
L. Brüggemann KG, 74076 Heilbronn, DE

㉛ Vertreter:
Kinzebach und Kollegen, 81679 München

㉜ Erfinder:
Berghofer, Josef, Dr., 74080 Heilbronn, DE;
Rothmann, Harry, Dr., 74915 Waibstadt, DE

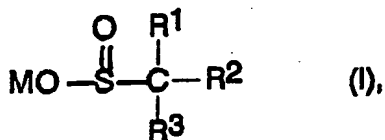
㉝ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:

DE-AS 11 29 477
DE 196 10 745 A1
DE 34 01 500 A1
DE-OS 16 43 667

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

㉞ Sulfinsäurederivate und deren Herstellung und Verwendung

㉞ Die vorliegende Erfindung betrifft Sulfinsäureverbindungen der Formel (I)



worin die Substituenten die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen besitzen.
Die erfindungsgemäßen Sulfinsäureverbindungen sind als Reduktionsmittel brauchbar, welche keinen Formaldehyd abspalten.

DE 197 43 759 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Sulfinsäurederivate und deren Herstellung und Verwendungen in verschiedenen Einsatzgebieten.

Bekanntlich handelt es sich bei der Sulfinsäure, H_2SO_2 , um eines der stärksten bekannten Reduktionsmittel. Die freie Sulfinsäure ist nicht stabil. Dementsprechend kommt sie nur in Form ihrer stabilen und entsprechend handhabbaren Derivate in den Handel.

Bis heute haben folgende Sulfinsäurederivate wirtschaftliche Bedeutung erlangt:

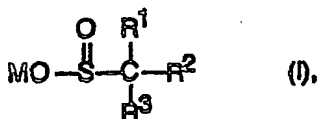
1. Natriumdithionit (Faserbleiche in der Papierherstellung, Küpfenfärbung und Textilbleiche, Mineralbleiche, Schwermetallreduktion in Industrieabwässern)
2. Natriumformaldehydsulfoxylat-Dihydrat (Textilätzdruck, Textilbleiche, Redox-Cokatalysator in der Emulsionspolymerisation, Schwermetallreduktion, Pharmazie)
3. Formamidinsulfinsäure (Faserbleiche in der Papierherstellung, Textilbleiche)
4. Zinkformaldehydsulfoxylat (Textildruck und Textilbleiche)

Alle oben genannten Sulfinsäurederivate werden in Form wäßriger Lösungen oder Dispersionen angewandt. In wäßrigen Medien sind das Natriumdithionit und das Alkaliformamidinsulfinat – die freie Formamidinsulfinsäure ist sehr schlecht wasserlöslich und besitzt in ihrer Säureform nur eine sehr geringe Reduktionswirkung – nur kurzzeitig stabil. Dafür zeigen sie bereits bei Raumtemperatur ein hervorragendes Reduktionsvermögen bzw. eine hervorragende Bleichwirkung auf Faserstoffe. Wäßrige Zubereitungen des Natriumformaldehydsulfoxylates und des Zinkformaldehydsulfoxylates sind bei Raumtemperatur monatelang stabil. Dafür entfalten beide Formaldehydsulfoxylate ihre eigentliche Reduktionswirkung erst bei Temperaturen oberhalb 90° Celsius. In stark alkalischen oder sauren Medien oder in Gegenwart entsprechend starker Oxidationsmittel reduzieren beide Formaldehydsulfoxylate natürlich auch bei niedrigeren Temperaturen als 90°C. Diese besondere Eigenschaft der Formaldehydsulfoxylate, nämlich bei Temperaturen zwischen 5°C und 90°C eine sehr gleichmäßige und gut kontrollierbare Reduktionswirkung zu entfalten, macht man sich in der radikalisch initiierten Emulsionspolymerisation zu Nutze. Dabei werden die Formaldehydsulfoxylate in verschiedenen Emulsionspolymerisationssystemen eingesetzt. Im Fall der Kalt-SBR (Styrol-Butadien-Kautschuk)-Erzeugung wird die Polymerisation mit organischen Peroxiden initiiert. Bei der niedrigen Polymerisationstemperatur von ca. 5°C zerfallen die organischen Peroxide jedoch nicht in die benötigten Radikale. Die Peroxidspaltung muß durch katalytische Mengen von Eisen (II) salzen eingeleitet werden. Das Eisen in der Oxidationsstufe zwei wird dabei in die Oxidationsstufe drei überführt, in welcher es für die Peroxidspaltung nicht mehr geeignet ist. Mit Hilfe des Formaldehydsulfoxylates werden die Eisen (III)-Ionen wieder zu Eisen (II)-Ionen reduziert – die Peroxidspaltung und die Radikalinitiiierung laufen weiter. In anderen Emulsionspolymerisationssystemen werden Peroxidverbindungen, wie Wasserstoffperoxid oder Peroxodisulfat, als Radikalbildner verwendet. Um die Radikalbildungsrate zu erhöhen, setzt man wiederum Reduktionsmittel ein. Als Beispiel seien genannt Formaldehydsulfoxylate, Bisulfite, Ascorbinsäure, Isoascorbinsäure und Natriumerythrobat. Die Formaldehydsulfoxylate, insbesondere das Natriumformaldehydsulfoxylat, haben sich als besonders effektive und preisgünstige Reduktionsmittel bewährt. Während des Reduktionsvorganges spalten die Formaldehydsulfoxylate jedoch Formaldehyd ab. Kunststoffe oder Polymerdispersionen, die keinen Formaldehyd enthalten dürfen, werden entweder mit Bisulfiten, Ascorbinsäure, Isoascorbinsäure oder Natriumerythrobat polymerisiert. Da es sich bei den formaldehydfreien Reduktionsmitteln um schwächere Reduktionsmittel handelt, muß man im Vergleich zu Formaldehydsulfoxylaten den Nachteil der unvollständigeren Polymerisation in Kauf nehmen. Außerdem führt der Einsatz der Ascorbinsäure, Isoascorbinsäure und des Natriumerythrobrates zu einer unerwünschten Vergilbung des Polymerisates.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Sulfinsäurederivate zur Verfügung zu stellen, deren chemische Eigenschaften möglichst ähnlich denen der Formaldehydsulfoxylate sind, die aber während und nach der Anwendung kein Formaldehyd abspalten.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe gelöst wird durch Sulfinsäurederivate der unten näher bezeichneten Art.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Sulfinsäureverbindungen der allgemeinen Formel (I):



worin

M für ein Wasserstoffatom, ein Ammoniumion, ein einwertiges Metallion oder ein Äquivalent eines zweiwertigen Metallions der Gruppen Ia, IIa, IIb, IVa oder VIIIb des Periodensystems steht;

R¹ für OH oder NR⁴R⁵ steht, wobei R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für H oder C₁-C₆-Alkyl stehen;

R² für H oder eine Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl- oder Arylgruppe steht, wobei diene Gruppe 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C₁-C₆-Alkyl, OH, O-C₁-C₆-Alkyl, Halogen und CF₃; und

R³ für COOM, SO₃M, COR⁴, CONR⁴R⁵ oder COOR⁴ steht, wobei M, R⁴ und R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen oder, wenn R² für Aryl steht, das gegebenenfalls wie oben angegeben substituiert sein kann, R³ auch für H steht, und die Salze davon.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besitzen die nachfolgend aufgeführten Ausdrücke folgende Bedeutungen:

Alkyl steht für geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen, die vorzugsweise 1–6, insbesondere 1–4 Kohlenstoff-

atome aufweisen. Beispiele für Alkylgruppen sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, t-Butyl, n-Hexyl etc.

Entsprechendes gilt für die Alkylgruppen in O-Alkyl.

Alkenyl steht für geradkettige oder verzweigte Alkenylgruppen, die vorzugsweise 3–8 Kohlenstoffatome, insbesondere 3–6 Kohlenstoffatome aufweisen. Eine bevorzugte Alkenylgruppe ist die Allylgruppe.

Cycloalkyl steht insbesondere für C₃–C₆-Cycloalkyl, wobei Cyclopentyl und Cyclohexyl besonders bevorzugt sind.

Aryl (auch in Aralkyl) steht vorzugsweise für Phenyl oder Naphthyl. Wenn der Arylrest für eine Phenylgruppe steht und substituiert ist, so weist er vorzugsweise zwei Substituenten auf. Diese sind insbesondere in 2- und/oder 4-Stellung vorhanden.

Halogen steht für F, Cl, Br und I, vorzugsweise für Cl und Br.

M steht vorzugsweise für ein Ammonium-, Alkalimetall- oder ein Äquivalent eines Erdalkalimetall- oder Zinkions. Geeignete Alkalimetallionen sind insbesondere Natrium- und Kaliumionen, geeignete Erdalkalimetallionen sind vor allem Magnesium- und Calciumionen.

R¹ steht vorzugsweise für eine Hydroxy- oder Aminogruppe.

R² steht vorzugsweise für ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl- oder Arylgruppe, die wie oben substituiert sein kann. Vorzugsweise weist sie einen oder zwei Hydroxy- und/oder Alkoxy substituenten auf.

R³ steht vorzugsweise entweder für COOM oder COOR⁴ (M und R⁴ besitzen die oben angegebenen Bedeutungen) oder, wenn R² für Aryl steht, das wie oben angegeben substituiert sein kann, auch für ein Wasserstoffatom.

Eine bevorzugte Ausführungsform sind Verbindungen der Formel (I), worin

M für ein Alkalimetallion oder ein Äquivalent eines Erdalkalimetall- oder Zinkions steht;

R¹ für eine Hydroxy- oder Aminogruppe steht;

R² für H oder Alkyl steht; und

R³ für COOM oder COOR⁴ steht, wobei M für H, ein Alkalimetallion oder ein Äquivalent eines Erdalkalimetallions steht und R⁴ für C₁–C₆-Alkyl steht.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform sind Verbindungen der Formel (I), worin

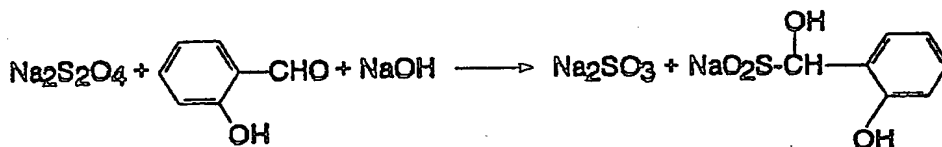
M für ein Alkalimetallion oder ein Äquivalent eines Erdalkalimetall- oder Zinkions steht;

R¹ für eine Hydroxy- oder Aminogruppe steht;

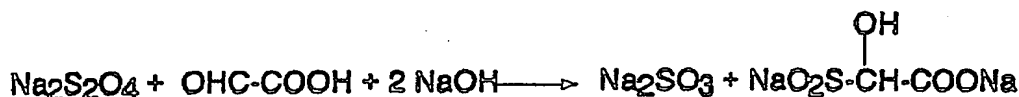
R² für gegebenenfalls wie oben angegeben substituiertes Aryl, insbesondere für Hydroxyphenyl oder C₁–C₄-Alkoxyphenyl, steht; und

R³ für ein Wasserstoffatom steht.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen erfolgt ausgehend von Dithionitsalzen. Zweckmäßigerweise verwendet man ein Salz mit einem Kation, das auch in den Sulfinsäureverbindungen erwünscht ist. Die Dithionitsalze werden durch Herstellung derjenigen Verbindungen, bei denen R² einen gegebenenfalls substituierten Arylrest und R³ für ein Wasserstoffatom steht, mit dem entsprechenden aromatischen Aldehyd umgesetzt. Diese Umsetzung läßt sich am Beispiel von Natriumdithionit und 2-Hydroxybenzaldehyd durch folgende Reaktionsgleichung veranschaulichen:



Die Herstellung aller anderen Verbindungen der Formel (I) erfolgt durch Umsetzung der Dithionitsalze mit der entsprechenden 1,2-Dicarbonylverbindung bzw. einem Sulfonsäureäquivalent davon. Als 1,2-Dicarbonylverbindung verwendet man insbesondere Glyoxylsäure oder die entsprechenden Ketoverbindungen sowie deren Ester. Die Umsetzung läßt sich anhand der nachfolgenden Reaktionsgleichung am Beispiel von Natriumdithionit und Glyoxylsäure veranschaulichen:



Die Umsetzung erfolgt im allgemeinen in wäßrigem Medium in Anwesenheit einer Base. Das wäßrige Medium kann auch wasserlösliche organische Lösungsmittel umfassen, wie Methanol, Ethanol, Isopropanol etc. Als Basen sind insbesondere Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide brauchbar. Im allgemeinen erfolgt die Umsetzung bei Umgebungstemperatur, Erhitzen des Reaktionsgemisches ist in der Regel nicht erforderlich, weil die Reaktion exotherm ist. Das gewünschte Produkt fällt im allgemeinen aus dem Reaktionsgemisch aus oder kann durch Zugabe polarer, wasserlöslicher organischer Lösungsmittel, wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, Aceton etc., ausgefällt werden. Das erhaltene Produkt liegt in Form des Salzes vor, das gewünschtenfalls durch Ansäuern oder Behandlung mit einem sauren Ionenaustauscher in die freie Sulfinsäure überführt werden kann.

Außerdem fällt das Produkt im allgemeinen im Gemisch mit dem entsprechenden Metallsulfid an. In vielen Fällen enthält das Gemisch auch die entsprechende Sulfonsäure sowie Kristallwasser. Die erfindungsgemäßen Verbindungen können von den begleitenden Bestandteilen in üblicher Weise abgetrennt werden, beispielsweise durch Umkristallisation aus Wasser oder wäßrigem Alkohol.

Für die Anwendung in der Praxis ist es nicht erforderlich, die begleitenden Bestandteile abzutrennen. Es hat sich vielmehr gezeigt, daß die Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen durch diese begleitenden Bestandteile sogar noch

gesteigert wird. Gegenstand der Erfindung sind daher auch die entsprechenden Gemische mit den erwähnten Bestandteilen. Das Metallsulfit kann dabei in einem Anteil bis zu 40% und die Sulfonsäure in einem Anteil bis zu 60% enthalten sein. Der Wassergehalt kann bis zu 30% betragen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind Reduktionsmittel, deren reduzierende Wirkung derjenigen der Formaldehydsulfoxylate vergleichbar ist. Sie besitzen aber den Vorteil, vor, während und nach der Anwendung keinen Formaldehyd abzuspalten. Die erfindungsgemäßen Verbindungen finden daher bevorzugt auf solchen Gebieten Anwendung, bei denen die Entwicklung von Formaldehyd unerwünscht ist. Beispielsweise sind sie als Reduktionsmittel im Textildruck, insbesondere im Textilätzdruck, in der Textilbleiche oder der Küpfenfärbung, oder als Reduktionsmittel zum Bleichen von Mineralstoffen, wie Kaolin etc., und Fasern, beispielsweise Zellulosefasern, brauchbar. Vorzugsweise werden sie jedoch als Co-Katalysator in der Emulsionspolymerisation zusammen mit peroxidischen Initiatoren eingesetzt, um die Durchführung der Polymerisation bei niedrigerer Temperatur zu ermöglichen. Gewünschtenfalls können die Sulfinsäuren zu diesem Zweck auch zusammen mit oxidierbaren Metallionen, wie Fe^{2+} , Mn^{2+} etc., eingesetzt werden. Zweckmäßigerweise verwendet man diese Metallionen dann als Gegenionen zu den Sulfinsäureverbindungen, d. h. $\text{M} = \text{Fe}^{2+}$, Mn^{2+} etc.

Zur Anwendung werden die erfindungsgemäßen Verbindungen im allgemeinen zusammen mit üblichen Zusatz- und Hilfsstoffen formuliert. Eine besondere Beschränkung in dieser Hinsicht besteht nicht, es dürfen lediglich keine reduzierbaren Verbindungen herangezogen werden.

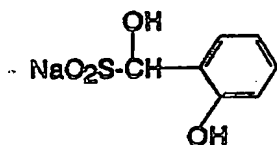
Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie zu beschränken. Die in den Beispielen vorhandenen Reinheitsangaben beziehen sich auf das angefallene kristallwasserhaltige Produkt, d. h. die Reinheit ist erheblich höher, wenn der Anteil des Kristallwassers berücksichtigt wird.

Beispiel 1

2-Hydroxyphenyl-hydroxymethylsulfinsäure, Natriumsalz

25

30



Zu einer wäßrigen Lösung von 90 g handelsüblichen Natriumhydrosulfit (Natriumdithionit) gab man 50 ml 2-Hydroxybenzaldehyd und 45 g 50%ige Natronlauge. Nach Beendigung der exothermen Reaktion wurde das entstandene Rohprodukt mit Methanol abgetrennt und aus Methanol-Ethanol-Wasser-Gemisch umkristallisiert. Das 2-Hydroxyphenyl-hydroxymethylsulfinsäure, Natriumsalz entstand mit einer Reinheit von 75,8%. Die Bestimmung des Sulfinsäuregehaltes erfolgte mittels Iodometrie. Die IR-spektroskopischen Daten (T-Transmission) lauten wie folgt:

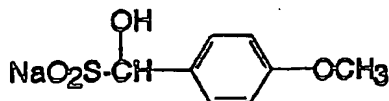
3551.97 cm^{-1} (28.51%T); 3175.96 cm^{-1} (19.45%T); 2915.51 cm^{-1} (29.95%T); 2747.10 cm^{-1} (34.58%T); 1899.95 cm^{-1} (61.96%T); 1682.34 cm^{-1} (44.77%T); 1641.40 cm^{-1} (38.98%T); 1594.46 cm^{-1} (32.49%T); 1505.02 cm^{-1} (42.21%T); 1455.65 cm^{-1} (17.74%T); 1387.05 cm^{-1} (27.73%T); 1330.41 cm^{-1} (40.37%T); 1280.09 cm^{-1} (30.89%T); 1244.74 cm^{-1} (23.14%T); 1200.40 cm^{-1} (31.90%T); 1155.73 cm^{-1} (30.12%T); 1111.53 cm^{-1} (29.83%T); 1098.58 cm^{-1} (32.10%T); 1072.68 cm^{-1} (28.14%T); 1030.15 cm^{-1} (16.57%T); 995.68 cm^{-1} (16.40%T); 957.46 cm^{-1} (16.83%T); 872.69 cm^{-1} (43.53%T); 846.84 cm^{-1} (42.51%T); 801.62 cm^{-1} (40.51%T); 762.15 cm^{-1} (28.82%T); 744.61 cm^{-1} (21.25%T); 659.92 cm^{-1} (26.13%T); 629.31 cm^{-1} (30.85%T); 588.96 cm^{-1} (26.78%T); 561.45 cm^{-1} (41.13%T); 496.95 cm^{-1} (30.36%T).

Beispiel 2

4-Methoxyphenyl-hydroxymethylsulfinsäure, Natriumsalz

50

55



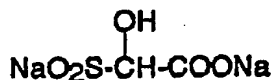
Zu 90 g handelsüblichen Natriumhydrosulfits in wäßriger Lösung gab man 63 g 4-Methoxybenzaldehyd und 45 g 50%ige wäßrige Natronlauge. Durch Einengen der entstandenen Lösung fiel das Rohprodukt aus. Das Natriumsalz der Sulfinsäure erhielt man durch Kristallisation aus Methanol-Ethanol-Wasser-Gemisch mit einer Reinheit von 68%. Als Nebenbestandteil war das Natriumsalz der entsprechenden Sulfonsäure enthalten.

65

DE 197 43 759 A 1

Beispiel 3

2-Hydroxy-2-sulfinatoessigsäure, Dinatriumsalz



Die Umsetzung von 358 g handelsüblichen Natriumhydrosulfit in 800 ml Wasser mit 268 g 50%-iger Glyoxylsäure und 285 g 50%iger Natronlauge ergab das 2-Hydroxy-2-sulfinatoessigsäure, Dinatriumsalz mit einer Ausbeute von 95%. Das feste Rohprodukt enthielt 43% Sulfinsäure (ohne Hydratwasser). Durch Kristallisation aus Methanol-Ethanol-Wasser-Gemisch erhielt man das Hydrat der Sulfinsäure in schönen Kristallen. Die Bestimmung der schwefelhaltigen Bestandteile erfolgte durch Iodometrie. Die Sulfinsäure zeigt mit Indanthrenpapier eine Reaktion bei ca. 75°C.

Das IR-Spektrum zeigt folgende Peaks:

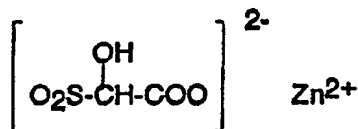
3588.57 cm⁻¹ (6.21%T); 3485.05 cm⁻¹ (1.37%T); 3339.44 cm⁻¹ (1.75%T); 2905.13 cm⁻¹ (38.46%T); 2794.17 cm⁻¹ (42.39%T); 2189.93 cm⁻¹ (54.06%T); 1662.54 cm⁻¹ (7.35%T); 1613.92 cm⁻¹ (0.67%T); 1417.54 cm⁻¹ (7.34%T); 1388.03 cm⁻¹ (8.65%T); 1248.31 cm⁻¹ (3.95%T); 1185.34 cm⁻¹ (30.75%T); 1153.96 cm⁻¹ (20.95%T); 1103.16 cm⁻¹ (5.58%T); 1027.04 cm⁻¹ (2.61%T); 968.33 cm⁻¹ (1.77%T); 938.07 cm⁻¹ (26.60%T); 847.72 cm⁻¹ (23.10%T); 717.14 cm⁻¹ (10.46%T); 645.46 cm⁻¹ (14.88%T); 541.36 cm⁻¹ (9.25%T); 491.77 cm⁻¹ (11.95%T); 445.88 cm⁻¹ (19.23%T).

¹³C-Kernresonanz-Spektrum (63MHz):

δ (ppm): 93,8 (s); 177,7 (s).

Beispiel 4

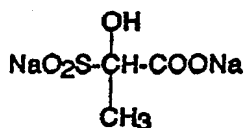
2-Hydroxy-2-sulfinatoessigsäure, Zinksalz



Durch die Umsetzung von 33 g Zn-Staub in wäßrigen Medium mit Schwefeldioxid erhielt man Zinkdithionit. Dieses wurde in situ mit 136 g 50%iger Glyoxylsäure umgesetzt. Nach Beendigung der exothermen Reaktion wurden 75 g ZnO zugegeben. Das im Filtrat enthaltene Rohprodukt wurde mit Methanol ausgefällt und setzte sich zusammen aus 20% Sulfon- und 48% Sulfonsäure (Iodometrische Bestimmung).

Beispiel 5

2-Hydroxy-2-Sulfinatopropionsäure, Dinatriumsalz



Ausgehend von 89 g handelsüblichem Natriumhydrosulfit in Wasser erhielt man das Rohprodukt durch Umsetzung mit 40 g Brenztraubensäure und ca. 78 g 50%ige Natronlauge. Das Rohprodukt enthielt 40% Sulfinsäure und wurde aus Methanol-Ethanol-Wasser-Gemisch umkristallisiert. Der Gehalt wurde iodometrisch bestimmt. Als Nebenbestandteil enthalten ist das entsprechende Sulfonsäure, Dinatriumsalz.

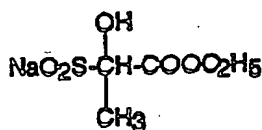
Die gefundene IR-spektroskopischen Signale lauten wie folgt:

3484.66 cm⁻¹ (6.25%T); 2995.53 cm⁻¹ (26.51%T); 2758.93 cm⁻¹ (32.54%T); 1592.63 cm⁻¹ (0.62%T); 1456.02 cm⁻¹ (16.06%T); 1436.19 cm⁻¹ (17.02%T); 1397.00 cm⁻¹ (4.77%T); 1367.01 cm⁻¹ (7.14%T); 1190.80 cm⁻¹ (2.49%T); 1038.50 cm⁻¹ (0.70%T); 981.07 cm⁻¹ (1.42%T); 943.83 cm⁻¹ (7.90%T); 857.07 cm⁻¹ (20.25%T); 804.64 cm⁻¹ (32.86%T); 790.68 cm⁻¹ (34.62%T); 710.08 cm⁻¹ (30.79%T); 659.00 cm⁻¹ (11.96%T); 628.53 cm⁻¹ (9.93%T); 558.19 cm⁻¹ (26.14%T); 522.56 cm⁻¹ (16.21%T); 497.03 cm⁻¹ (15.70%T); 431.34 cm⁻¹ (28.83%T).

DE 197 43 759 A 1

Beispiel 6

2-Hydroxy-2-sulfinatopropionsäureethylester, Natriumsalz



Nach Umsetzung von 90 g handelsüblichem Natriumhydrosulfit in wäßriger Lösung mit 60 g Brenztraubensäureethylester und 39 g 50%iger Natronlauge fiel während der exothermen Reaktion das 2-Hydroxy-2-sulfinatopropionsäureethylester, Natriumsalz als Hydrat aus. Das abgetrennte und getrocknete Rohprodukt enthält 79% Sulfinssäure (ohne Kristallwasser gerechnet).

Die Gehaltsbestimmungen erfolgten mittels Iodometrie. Die IR-spektroskopischen Signale lassen sich wie folgt zusammenfassen:

3501.08 cm⁻¹ (12.01%T); 3328.38 cm⁻¹ (16.14%T); 3003.23 cm⁻¹ (51.87%T); 2986.52 cm⁻¹ (45.03%T); 2940.61 cm⁻¹ (54.87%T); 1733.45 cm⁻¹ (7.42%T); 1663.31 cm⁻¹ (48.05%T); 1469.00 cm⁻¹ (32.01%T); 1402.22 cm⁻¹ (42.89%T); 1367.58 cm⁻¹ (40.81%T); 1298.47 cm⁻¹ (43.49%T); 1262.97 cm⁻¹ (26.65%T); 1190.27 cm⁻¹ (10.52%T); 1105.86 cm⁻¹ (10.94%T); 1038.98 cm⁻¹ (6.62%T); 1012.00 cm⁻¹ (30.53%T); 985.42 cm⁻¹ (9.37%T); 948.69 cm⁻¹ (28.55%T); 860.86 cm⁻¹ (56.24%T); 801.55 cm⁻¹ (61.53%T); 685.30 cm⁻¹ (51.65%T); 658.49 cm⁻¹ (51.18%T); 590.17 cm⁻¹ (34.18%T); 523.55 cm⁻¹ (34.88%T); 471.89 cm⁻¹ (41.25%T); 425.61 cm⁻¹ (59.75%T).

Beispiel 7

Für den Textilätzdruck auf schwarzem Stoff wurde eine Druckpaste folgender Formulierung ausgewählt.
Grundrezeptur der Druckpaste:

434 g Wasser
100 g Pottasche
6 g Verdickungsmittel KL 100 (carboxymethylierte Stärke)
40 g Lameprint IND8 (Guarether + Stärkeether)
14 g Glycerin
6 g Printogen (selbstemulgierbares Mineralöl)
600 g Grundrezeptur.

Zu dieser Grundrezeptur wurde nun das formaldehydfreie Reduktionsmittel entsprechend Beispiel 3 bzw. Natriumformaldehydsulfoxylat für die Vergleichsmischung gegeben.

Mischung 1	Vergleichsmischung
600 g Grundrezeptur 213 g 2-Hydroxy-2-sulfinatoessigsäure, Dinatriumsalz entsprechend Beispiel 3 (Rohprodukt)	600 g Grundrezeptur 107 g Natriumformaldehydsulfoxylat

Die so hergestellten Mischungen wurden dann auf den schwarzen Stoff nebeneinander aufgebracht und im Trockenschrank getrocknet. Anschließend wurde der Stoff bei 102°C 10 Minuten gedämpft. Hierbei erfolgte die Reduktion des Farbstoffes. Durch gründliches Auswaschen des Stoffes wurden Reste von Verdickungsmittel und anderen Chemikalien entfernt und der ungefärbte Stoff zeigte sich an den Stellen, wo zuvor das Reduktionsmittel aufgetragen wurde.

Es ist ersichtlich, daß der Ätzdruck gut funktioniert hat. Das Auswaschen der Zubereitungen machte keinerlei Probleme. 2-Hydroxy-2-sulfinatoessigsäure, Dinatriumsalz kann somit nach der gängigen Technologie im Textilätzdruck eingesetzt werden. Die Ergebnisse der Ätzdrucke sind in Tabelle 1 zusammengefaßt:

Tabelle 1

Weißgrad R457	Mischung 1	Vergleichs- mischung
1. Messung	69,55	71,40
2. Messung	70,24	70,73
1. Gelbwert	9,83	8,91
2. Gelbwert	9,57	9,05

Beispiel 8

Bleichung von Kaolin

Die Ausgangskonzentration des Kaolins betrug 250 g/l. Die Slurry hatte einen pH-Wert von 6,5. Nachdem die Kaolinsuspension mit einem Rührer 30 Minuten homogenisiert worden war, wurde der pH-Wert mit halbkonzentrierter Schwefelsäure auf 2,5 eingestellt.

Die Zugabe von 2-Hydroxy-2-sulfinatoessigsäure, Dinatriumsalz entsprechend Beispiel 3 und Natriumformaldehydsulfoxylat erfolgte als 10%-ige Lösung und wurde auf den Feststoffgehalt der Kaolinsuspension bezogen (siehe Tabelle 2).

Reaktionsbedingungen:

Temperatur: Raumtemperatur

pH-Wert: 2,5

Umsetzungsdauer: 2 Stunden.

Tabelle 2

Kaolintyp	Einsatzmenge [%ato]	Ausgangs- weiße [%] R 457	Endweiße [%] R 457	Farbton	Sättigung
A	0,45 2-Hydroxy-2-sulfinatoessigsäure, Dinatriumsalz entsprechend Beispiel 3	73,4	76,8	1,51	0,46
A	0,3 Natriumformaldehydsulfoxylat	73,4	74,5	1,59	0,61
B*	0,3 2-Hydroxy-2-sulfinatoessigsäure, Dinatriumsalz entsprechend Beispiel 3	79,5	82,5	1,02	0,34
B	0,3 Natriumformaldehydsulfoxylat	79,5	79,7	1,34	0,46

* Es wurde Natriumpyrophosphat als Komplexbildner zugesetzt

Die Zubereitung mit 2-Hydroxy-2-sulfinatoessigsäure, Dinatriumsalz zeigt gute Ergebnisse in der Kaolinbleiche. Im Vergleich zu Natriumformaldehydsulfoxylat reagierte die Zubereitung mit Hydroxyacetylsulfinsäure, Dinatriumsalz 3-4

DE 197 43 759 A 1

mal schneller. Der Einsatz in der Mineralbleiche – insbesondere bei Kaolin – ist nach der gängigen Technologie möglich.

Beispiel 9 (Vergleichsbeispiel)

5 400 g Wasser, 286 g einer 10%-igen wäßrigen Lösung von Airvol 205 (Polyvinylalkohol zu 88% hydrolysiert; DP = 500; hergestellt von Air Products and Chemicals, Inc.), 286 g einer 10%-igen wäßrigen Lösung von Airvol 107 (Polyvinylalkohol zu 98% hydrolysiert; DP = 500; hergestellt von Air Products and Chemicals, Inc.) und 47 g Igepal CO-887 (Nichtionisches Tensid, hergestellt von Rhone-Poulenc, Inc.; 70%-ige wäßrige Lösung von Igepal CO-880 enthält ca. 30 mol Ethylenoxid) wurden in einen 3,8 Liter fassenden Druckreaktor gegeben und mit 4,8 g einer 1%-igen wäßrigen Eisen (II)-sulfatlösung vermischt. Die Reaktionsmischung wurde mit 1,75 g einer 50%-igen Phosphorsäurelösung auf pH 3,3 eingestellt. Anschließend wurden 1710 g Vinylacetat-Monomer zudosiert. Die Reaktionsmischung wurde bei 900 U/min gerührt und auf 35°C erwärmt. Im Folgenden wurden 200 g gasförmiges Ethylen mit einem Druck bis zu 20, 4 atm eingeleitet. Im weiteren wurden 5,7 g einer 10%igen wäßrigen Lösung von Isoascorbinsäure (pH = 4) folgender Zusammensetzung:

15 270 g Wasser
30 g Isoascorbinsäure
0,8 g 29%-ige Ammoniumhydroxidlösung,
zugegeben. Die Polymerisation wurde mit insgesamt 10 g einer 0,65%-igen wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung folgender Zusammensetzung:
20 589 g deionisiertes Wasser
11,1 g 35%-iges Wasserstoffperoxid,
initiiert.

25 Nach der Initiierung der Polymerisation wurden die verbleibenden 295,1 g der Ammonium-Isoascorbat/Isoascorbinsäure-Lösung innerhalb von 4 Stunden zudosiert. Durch die Zugabe der restlichen 590,1 g 0,65%-iger Wasserstoffperoxidlösung wurde die Polymerisation so gesteuert, daß sich die Reaktionsmischung während eines Zeitraumes von 1 Stunde von 35°C auf 55°C erwärmte und daß die Reaktionsmischung anschließend während 3 Stunden auf 55°C gehalten werden konnte. Nach der Gesamtpolymerisation von 4 Stunden betrug der Gehalt an freiem Vinylacetat-Monomer noch 1,5%.

30 Das Reaktionsgemisch wurde auf 35°C abgekühlt und zur Entgasung von überschüssigem Ethylen in einen drucklosen Reaktor überführt. Das in der Emulsion verbliebene freie Vinylacetatmonomer wurde durch die Zugabe von 20 g einer 10%-igen wäßrigen Isoascorbinsäurelösung und einer 3,5%-igen Wasserstoffperoxidlösung nachpolymerisiert und dadurch auf einen Endgehalt unter 0,5% freies Vinylacetat-Monomer gedrückt. Der pH-Wert der Polymeremulsion wurde mit einer 14%-igen wäßrigen Ammoniumhydroxidlösung auf den gewünschten pH-Wert (siehe Tabelle 3) eingestellt. Die physikalischen Eigenschaften der Polymeremulsion (Latex) sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Beispiel 10 (Vergleichsbeispiel)

40 Die Emulsionspolymerisation entsprechend Beispiel 9 wurde wiederholt, und statt der Ammonium-Isoascorbat/Isoascorbinsäure wurde eine wäßrige Lösung, bestehend aus 270 g Wasser und 22,1 g Natriumformaldehydsulfoxylat, verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammenfaßt.

Beispiel 11 (Co-Katalysator in der Emulsionspolymerisation)

45 Die Emulsionspolymerisation entsprechend Beispiel 9 wurde wiederholt, und statt der Ammonium-Isoascorbat/Isoascorbinsäure wurde eine wäßrige Lösung, bestehend aus 270 g Wasser und 33 g Reduktionsmittel gemäß Beispiel 3 (Rohprodukt), verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammenfaßt.

Tabelle 3

Parameter der erhaltenen Latices	Beispiel 9 (Vergleich)	Beispiel 10 (Vergleich)	Beispiel 11 (Erfindung)
Aussehen	leicht gelblich	milchig weiß	milchig weiß
Feststoffgehalt [%]	62,1	63,4	63,2
pH-Wert	6,5	6,0	6,2
Viskosität [Pa · s] (60 U/min; 25°C)	440	380	560
Tg (Polymer) [°C]	+5	+4	+7
freies Formaldehyd [ppm]	-	130	-

Beispiel 12

Holzschliffbleiche

Bedingungen bei der Holzschliffbleiche:

Stoffdichte: 5,4%

Bleichtemperatur: 75°C

Bleichmittelzugabe: 0,2/0,4/0,6/0,8/1,0% Bleichmittel atro (bez. auf Trockengewicht)

Bleichdauer: 30 Minuten.

Zur Bleiche wurden jeweils 100g Holzschliff in Polyethylen-Beutel eingewogen. Für die Bleichmittelzugabe wurden wäßrige Lösungen hergestellt (1 ml dieser Lösungen enthielt je 0,2% Bleichmittel atro). Nach dem Zupipettieren der Bleichmittellösung wurden die Beutel sofort verknotet, die Durchmischung erfolgte durch Kneten der geschlossenen Beutel. Die Bleichtemperatur wurde mit einem Thermostat (Wasserbad) geregelt.

Nach der erforderlichen Bleichdauer wurde der Stoffbrei in Meßbecher überführt und der pH-Wert nach der Bleiche gemessen. Anschließend wurde mit Leitungswasser auf 300 ml aufgefüllt und durch Umrühren der Stoffbrei homogenisiert. Die Blattbildung wurde mit Hilfe eines üblichen Nutschen-Blattbildners unter Verwendung des gesamten Stoffbreis durchgeführt. Die erhaltenen Blätter wurden im Blattbildner 12 Minuten lang vakuumgetrocknet.

Von allen gebildeten Blättern wurde mit einem Weißgradmeßgerät (Elrepho 2000 von Daticolor) der Weißgrad R457 bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4

Bleichmittel	Bleichmittelmenge [%atro]	pH-Wert Anfang	pH-Wert Ende	Weiß	Weißgradgewinn ¹⁾
Natriumformaldehydsulfoxylat	0,0	6,4	6,3	65,1	-
	0,2	6,4	6,2	66,6	1,5
	0,4	6,4	6,2	66,9	1,8
	0,6	6,4	6,2	67,0	1,9
	0,8	6,4	6,2	67,3	2,2
	1,0	6,4	6,2	67,7	2,6
2-Hydroxy-2-sulfonatoessigsäure, Dinatriumsalz entsprechend Beispiel 3	0,0	6,5	6,4	65,7	-
	0,2	6,5	6,4	66,7	1,0
	0,4	6,5	6,5	67,2	1,5
	0,6	6,5	6,6	67,6	1,9
	0,8	6,5	6,6	68,0	2,3
	1,0	6,5	6,7	68,1	2,4

1) gegenüber unbehandeltem Holzschliff

Beispiel 13

Deinktstoffbleiche

Bedingungen bei der Deinktstoffbleiche:

Stoffdichte: 7,4%

Bleichtemperatur: 75°C

Bleichmittelzugabe: 0,2/0,4/0,6/0,8/1,0% Bleichmittel atro

Bleichdauer: 60 Minuten.

Zur Bleiche wurden jeweils 70g Deinktstoff in Polyethylen-Beutel eingewogen. Für die Bleichmittelzugabe wurden wäßrige Lösungen hergestellt (1 ml dieser Lösungen enthielt je 0,2% Bleichmittel atro). Nach dem Zupipettieren der Bleichmittellösung wurden die Beutel sofort verknotet, die Durchmischung erfolgte durch Kneten der geschlossenen Beutel. Die Bleichtemperatur wurde mit einem Thermostat (Wasserbad) geregelt.

Nach der erforderlichen Bleichdauer wurde der Stoffbrei in Meßbecher überführt und der pH-Wert nach der Bleiche gemessen. Anschließend wurde mit Leitungswasser auf 300 ml aufgefüllt und durch Umrühren der Stoffbrei homogenisiert. Die Blattbildung wurde mit Hilfe eines üblichen Nutschen-Blatbildners unter Verwendung des gesamten Stoffbreis durchgeführt. Die erhaltenen Blätter wurden im Blatbildner 15 Minuten lang vakuumgetrocknet.

Von allen gebildeten Blättern wurde mit einem Weißgradmeßgerät (Elrepho 2000 von Datacolor) der Weißgrad R457 bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

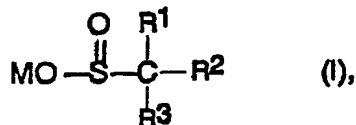
Tabelle 5

Bleichmittel	Bleichmittelmenge [%atro]	pH-Wert Anfang	pH-Wert Ende	Weiße	Weißgradgewinn ¹⁾
Natriumformaldehydsulfoxylat	0,0	7,2	7,2	64,5	-
	0,2	7,2	7,2	65,9	1,4
	0,4	7,2	7,3	66,3	1,8
	0,6	7,2	7,3	66,9	2,4
	0,8	7,2	7,3	66,9	2,4
	1,0	7,2	7,4	67,0	2,5
2-Hydroxy-2-sulfinoessigsäure, Dinatriumsalz entsprechend Beispiel 3	0,0	7,2	7,2	64,5	-
	0,2	7,2	7,4	64,9	0,4
	0,4	7,2	7,4	66,0	1,5
	0,6	7,2	7,4	66,2	1,7
	0,8	7,2	7,5	66,5	2,0
	1,0	7,2	7,5	66,3	1,8

1) gegenüber unbehandeltem Deinktstoff

Patentansprüche

1. Sulfinsäureverbindungen der allgemeinen Formel (I)



worin

M für ein Wasserstoffatom, ein Ammoniumion, ein einwertiges Metallion oder ein Äquivalent eines zweiwertigen Metallions der Gruppen Ia, IIa, IIb, IVa oder VIIIb des Periodensystems steht;

R¹ für OH oder NR⁴R⁵ steht, wobei R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für H oder C₁-C₆-Alkyl stehen;

R² für H oder eine Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl- oder Arylgruppe steht, wobei diese Gruppe 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C₁-C₆-Alkyl, OH, O-C₁-C₆-Alkyl, Halogen und CF₃; und

R³ für COOM, SO₃M, COR⁴, CONR⁴R⁵ oder COOR⁴, wobei M, R⁴ und R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, oder, wenn R² für Aryl steht, das gegebenenfalls wie oben angegeben substituiert sein kann, auch für H steht, und die Salze davon.

2. Sulfinsäureverbindungen nach Anspruch 1 der Formel (I), worin

M für ein Ammonium- oder Alkalimetallion oder ein Äquivalent eines Erdalkalimetall- oder Zinkions steht.

3. Sulfinsäureverbindungen nach Anspruch 1 oder 2 der Formel (I), worin

R¹ für OH oder NH₂ steht.

4. Sulfinsäureverbindungen nach Anspruch 1 der Formel (I), worin

R² für ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl- oder Arylgruppe steht, die einen oder zwei Hydroxy- oder Alkoxy substituenten aufweisen kann.

5. Sulfinsäureverbindungen nach Anspruch 1 der Formel (I), worin

R³ für COOM oder COOR⁴ steht, wobei M und R⁴ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen.

6. Sulfinsäureverbindungen nach Anspruch 1 der Formel (I), worin

M für ein Alkalimetallion oder ein Äquivalent eines Erdalkalimetall- oder Zinkions steht;

R¹ für OH oder NH₂ steht;

R² für H oder Alkyl steht; und

R³ für COOM oder COOR⁴ steht, wobei M die angegebenen Bedeutungen besitzt und R⁴ für H oder C₁-C₆-Alkyl steht.

7. Sulfinsäureverbindungen nach Anspruch 4 der Formel (I), worin

DE 197 43 759 A 1

R² für Aryl steht, das ein oder zwei Hydroxy- oder Alkoxy substituenten aufweisen kann; und
R³ für H steht.

8. Sulfinsäureverbindungen nach Anspruch 7 der Formel (I), worin
R² für Hydroxyphenyl oder C₁-C₄-Alkoxyphenyl steht.

9. Sulfinsäureverbindungen nach Anspruch 1 der Formel (I), worin

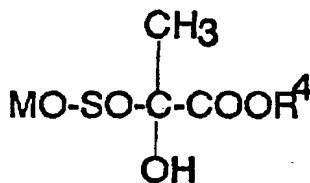
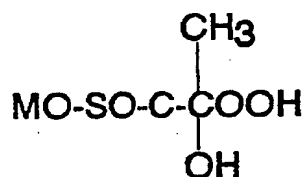
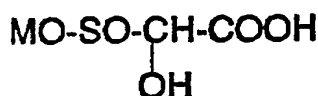
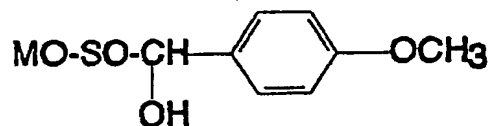
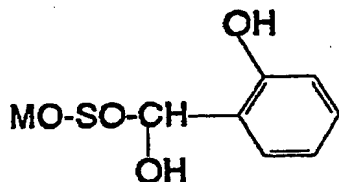
M für ein Alkalimetallion oder ein Äquivalent eines Erdalkalimetall- oder Zinkions steht;

R¹ für OH oder NH₂ steht;

R² für Hydroxyphenyl oder C₁-C₄-Alkoxyphenyl steht; und

R³ für ein Wasserstoffatom steht.

10. Verbindungen der Formeln (M = Na, K, Mg, Ca, Zn):



(R⁴ = CH₃, C₂H₅).

11. Gemisch einer Sulfinsäureverbindung nach einem der Ansprüche 1-10 mit der der Sulfinsäureverbindung entsprechenden Sulfonsäure bzw. dem Salz davon und gegebenenfalls mit dem entsprechenden Sulfit.

12. Gemisch nach Anspruch 11 folgender Zusammensetzung:

Verbindung der Formel (I): 20-99 Gew.-%

Sulfonsäure entsprechend der Verbindung der Formel (I): 0-60 Gew.-%

M₂SO₃: 0-40 Gew.-%.

13. Gemisch nach Anspruch 12 folgender Zusammensetzung:

2-Hydroxyphenyl-hydroxymethylsulfinsäure, Natriumsalz: 61-98 Gew.-%

2-Hydroxyphenyl-hydroxymethylsulfonsäure, Natriumsalz: 2-15 Gew.-%

Natriumsulfit: 0-37 Gew.-%.

14. Gemisch nach Anspruch 12 folgender Zusammensetzung:

4-Methoxyphenyl-hydroxymethylsulfinsäure, Natriumsalz: 60-98 Gew.-%

4-Methoxyphenyl-hydroxymethylsulfonsäure, Natriumsalz: 2-15 Gew.-%

Natriumsulfit: 0-38 Gew.-%.

15. Gemisch nach Anspruch 12 folgender Zusammensetzung:

2-Hydroxy-2-sulfonatoessigsäure, Dinatriumsalz: 40-73 Gew.-%

2-Hydroxy-2-sulfonatoessigsäure, Dinatriumsalz: 2-7 Gew.-%

Natriumsulfit: 0-33 Gew.-%

Wasser: 5-30 Gew.-%.

16. Gemisch nach Anspruch 12 folgender Zusammensetzung:

2-Hydroxy-2-sulfonatoessigsäure, Zinksalz: 20-70 Gew.-%

2-Hydroxy-2-sulfonatoessigsäure, Zinksalz: 5-60 Gew.-%

Wasser: 5-30 Gew.-%.

17. Gemisch nach Anspruch 12 folgender Zusammensetzung:

2-Hydroxy-2-sulfonatopropionsäure, Dinatriumsalz: 38-70 Gew.-%

2-Hydroxy-2-sulfonatopropionsäure, Dinatriumsalz: 5-30 Gew.-%

Natriumsulfit: 0-33 Gew.-%

Wasser: 5-30 Gew.-%.

18. Gemisch nach Anspruch 12 folgender Zusammensetzung:

2-Hydroxy-2-sulfonatopropionsäureethylester, Natriumsalz: 60-80 Gew.-%

2-Hydroxy-2-sulfonatopropionsäureethylester, Natriumsalz: 0-5 Gew.-%

DE 197 43 759 A 1

Natriumsulfit: 0-5 Gew.-%

Wasser: 5-20 Gew.-%.

19. Zusammensetzung, enthaltend wenigstens eine Sulfinsäureverbindung nach einem der Ansprüche 1-10 oder wenigstens ein Gemisch nach einem der Ansprüche 11-18, zusammen mit üblichen Zusätzen und Hilfsstoffen.

20. Verwendung der Sulfinsäureverbindungen nach einem der Ansprüche 1-10 als Reduktionsmittel. 5

21. Verwendung nach Anspruch 20 als Co-Katalysator in der Emulsionspolymerisation oder Redoxkatalysatorsystem bei der Kunststoffherstellung.

22. Verwendung nach Anspruch 20 als Reduktionsmittelkomponente für den Textildruck, in der Textilbleiche oder Küpfenfärbung oder als reduktives Bleichmittel für die Mineralveredelung oder Faserveredelung.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -